

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/081485 A1

(51) 国際特許分類⁷: C07F 7/08, C08F 30/08, G02C 7/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02231

(22) 国際出願日: 2002 年 3 月 11 日 (11.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-100210 2001 年 3 月 30 日 (30.03.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤澤 和彦 (FUJISAWA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県 大津市 園

山2丁目15番1号 東レ晴園寮271号 Shiga (JP).
下山 直樹 (SHIMOYAMA, Naoki) [JP/JP]; 〒520-0845 滋賀県 大津市 若葉台29番34号 Shiga (JP). 横田 満 (YOKOTA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒520-0052 滋賀県 大津市 朝日が丘1丁目24番20-402号 Shiga (JP).

(74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県 大津市 園山1丁目1番1号 株式会社東レアイ・ピー・イー 滋賀支所内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, US.

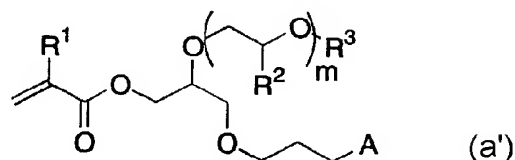
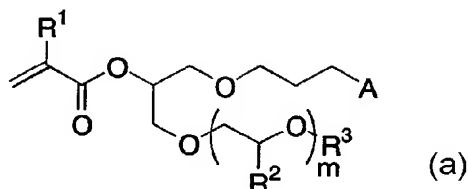
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MONOMER, POLYMER, AND OCULAR LENS AND CONTACT LENS EACH OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: モノマー、ポリマー、それを用いた眼用レンズおよびコンタクトレンズ



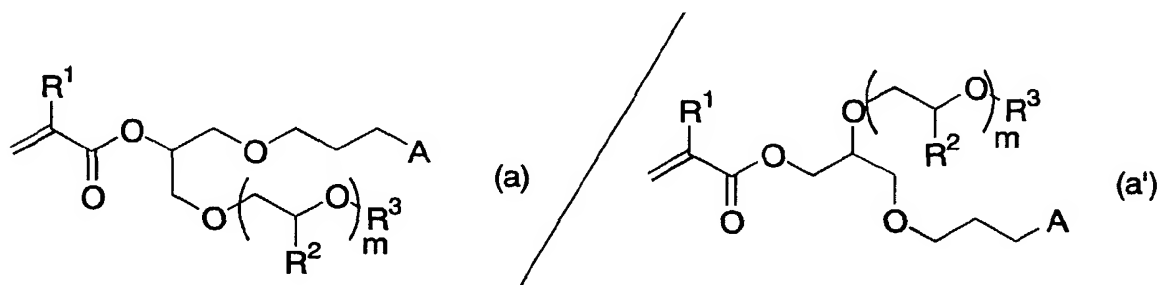
(57) Abstract: A monomer represented by the following general formula (a) or (a'). It gives a polymer suitable for use as an ocular lens highly permeable to oxygen and having transparency. (a) (a') In the formulae, A represents siloxanyl; R¹ and R² each represents hydrogen or methyl; R³ represents a substituent selected from the group consisting of optionally substituted C₁₋₂₀ alkyls and optionally substituted C₆₋₂₀ aryls; and m is an integer of 0 to 200.

[続葉有]



(57) 要約:

高酸素透過性で、かつ透明性を有する眼用レンズに適したポリマーが得られる
下記一般式（a）または（a'）で表されるモノマーを提供する。



[Aはシロキサニル基を表す。R¹、R²はHまたはメチル基を表す。R³は置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。mは0～200の整数を表す。]

明 細 書

モノマー、ポリマー、それを用いた眼用レンズおよびコンタクトレンズ

技術分野

本発明はモノマーおよびポリマーに関するもので、該モノマーおよびポリマーはコンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜などの眼用レンズとして特に好適に用いられる。

背景技術

従来、眼用レンズ用モノマーとして、ケイ素基を有するモノマーが知られている。例えば、3-〔トリス（トリメチルシロキシ）シリル〕プロピルメタクリレートは、眼用レンズ用モノマーとして広く用いられている。この3-〔トリス（トリメチルシロキシ）シリル〕プロピルメタクリレートと親水性モノマーであるN，N-ジメチルアクリルアミドを共重合して得られるポリマーは透明で高酸素透過性であるという特長を有する。しかし、さらに高い酸素透過性およびゴム弾性を得るために末端にメタクリル基を有するポリジメチルシロキサンなどのシリコーンマクロマーを加えた3成分系共重合体では十分な相溶性が得られないため、例えばコンタクトレンズとして使用した場合、得られたレンズが白濁してしまう場合があった。

発明の開示

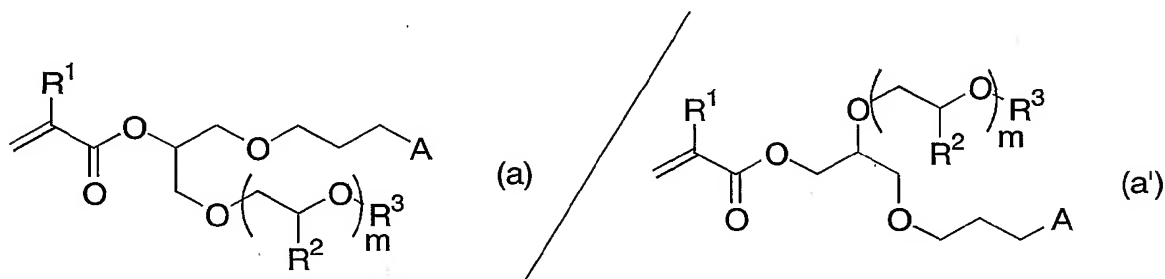
本発明は、それを重合して得られるポリマーが高酸素透過性で、かつシリコーンマクロマー／親水性モノマーとの3成分系でも十分な相溶性を有するモノマーおよびそれを用いたポリマー、眼用レンズ、コンタクトレンズを提供することを目的とする。

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を有する。

(1) 重合性不飽和二重結合とシロキサニル基とを有し、かつ、側鎖に親水性基を有するモノマー、

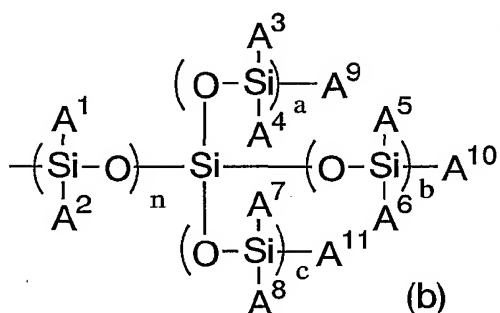
(2) 親水性基がエーテル結合、ポリアルキレングリコール鎖である上記 (1) 記載のモノマー、

(3) 下記一般式 (a) または (a') で表されるモノマー、



[Aはシロキサニル基を表す。R¹、R²はHまたはメチル基を表す。R³は置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。mは0～200の整数を表す。]、

(4) 上記一般式 (a) または (a') において、シロキサニル基 (A) が下記式 (b) で表される置換基である上記 (3) 記載のモノマー、



[式 (b) 中、A¹～A¹¹はそれぞれが互いに独立にH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基のいずれかを表す。nは0～200の整数を表し、a、b、cはそれぞれが互いに独立に0～20の整数を表す。ただしn=a=b=c=0の場合は除く。]、

(5) 上記一般式 (a) または (a') において、シロキサニル基 (A) がトリス (トリメチルシロキシ) シリル基、ビス (トリメチルシロキシ) メチルシリル基、トリメチルシロキシジメチルシリル基から選ばれた置換基である上記 (3) 記載のモノマー、

(6) 上記(1) または (3) いずれかに記載のモノマーを重合成分として含むポリマー、

(7) 親水性側鎖／シロキサニル基比が、0.1～1である上記(6) 記載のポリマー、

(8) 上記(1) または (3) いずれかに記載のモノマーのホモポリマーであるポリマー、

(9) 上記(1) または (3) いずれかに記載のモノマーを重合成分として10%～80%の範囲含むポリマー、

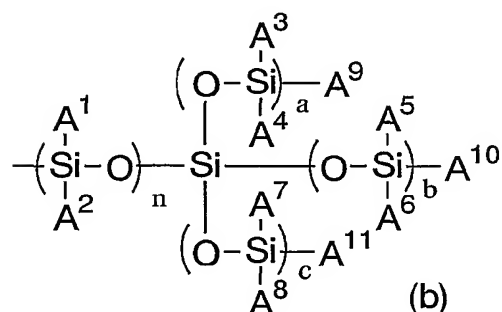
(10) 上記(6) 記載のポリマーを用いてなる眼用レンズ、

(11) 上記(6) 記載のポリマーを用いてなるコンタクトレンズである。

発明を実施するための最良の形態

まず本モノマーにおける各官能基について説明する。重合性不飽和二重結合とは、ラジカル重合によってポリマーを生ずることができる二重結合ならば何であってもよく、その例として(メタ)アクリロイル基、スチリル基、ベンゾイル基、ビニル基等を用いることができる。中でも合成の容易性や重合性の観点から、メタクリロイル基を好ましく用いることができる。

シロキサニル基とは、少なくとも1つのSi-O-Si結合を有する基を表す。シロキサニル基としては、下記式(b)で表される置換基が、原料の入手しやすさや合成の容易さの点で好ましく使用される。



〔式(b)中、 $A^1 \sim A^{11}$ はそれぞれが互いに独立にH、置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基のいずれかを表す。 n は0～200の整数を表し、 a 、 b 、 c はそれぞれが互

いに独立に 0 ～ 20 の整数を表す。ただし $n = a = b = c = 0$ の場合は除く。】。

本発明の親水性基とは、本発明のモノマーの撥水性を緩和し親水性を高めるために導入されているものであり、ポリアルキレングリコール鎖やエーテル結合をその好適な例としてあげることができる。

本発明の内容を更にわかりやすくするために、以下に更に具体的に一般式 (a) または (a') における各置換基について説明する。

A のシロキサニル基を説明した式 (b) 中、 A^1 から A^{11} はそれぞれが独立に H、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基を挙げることができる。また更に置換されたアルキル基やアリール基の例として、3-グリシドキシプロピル基、2-ヒドロキシエトキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-アミノプロピル基、フルオロフェニル基などをあげることができる。これらの中で最も好ましいのはメチル基である。

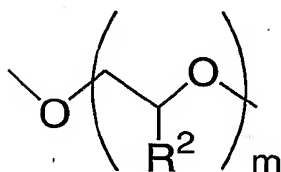
式 (b) 中、 n は 0 ～ 200 の整数であるが、好ましくは 0 ～ 50、さらに好ましくは 0 ～ 10 である。 a 、 b 、 c はそれぞれが互いに独立に 0 ～ 20 の整数であるが、好ましくは a 、 b 、 c がそれぞれ互いに独立に 0 ～ 5 の整数である。 $n = 0$ の場合、好ましい a 、 b 、 c の組み合わせは $a = b = c = 1$ 、 $a = b = 1$ かつ $c = 0$ である。

式 (b) で表される置換基の中で、工業的に比較的安価に入手できることから特に好適なものはトリス (トリメチルシロキシ) シリル基、ビス (トリメチルシロキシ) メチルシリル基、トリメチルシロキシジメチルシリル基、トリス (3-ヒドロキシプロピルジメチルシロキシ) シリル基、ビス (3-ヒドロキシプロピルジメチルシロキシ) メチルシリル基、トリス [3- (2-ヒドロキシエトキシ) プロピルジメチルシロキシ] シリル基、ビス [3- (2-ヒドロキシエトキシ) プロピルジメチルシロキシ] メチルシリル基、ポリジメチルシロキサン基、ポリメチルシロキサン基、ポリ-コーメチルシロキサン-ジメチルシロキサン基などである。

式 (a) または (a') 中、 R^3 は置換されていてもよい炭素数 1 ～ 20 のアル

キル基および置換されていてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基からなる群から選ばれた置換基を表すが、その好適な例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、ナフチル基などであり、中でも好ましいのはメチル基、エチル基、フェニル基であり、最も好ましいのはメチル基である。

式 (a) または (a') 中、下の部分は親水性基の部分を表す。



m は 0 ～ 200 の整数を表すが、m が大きくなると親水性が強くなるが、高酸素透過性とのバランスが悪くなるため、良好な物性バランスを得るためには 0 ～ 50 が好ましく、0 ～ 20 がより好ましい。

本発明のポリマーは本発明のモノマーを単独で重合して得ることも、他のモノマーと共重合して得ることも可能である。共重合する場合の他のモノマーとしては、共重合可能であれば特に制限はなく、(メタ) アクリロイル基、スチリル基、アリル基、ビニル基、および他の重合可能な炭素・炭素不飽和結合を有するモノマーを使用することができる。

以下、その例をいくつか挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。その例のグループの一つは、(メタ) アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、N, N-ジメチルアクリルアミドなどの(メタ) アクリルアミド類、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニルラクタム類からなる親水性モノマー群である。他の例のグループとしては、メチル(メタ) アクリレートなどのアルキル(メタ) アクリレート類、スチレンなどの芳香族ビニルモノマーなどの疎水性モノマー群である。更に酸素透過性を有するモノマーとして、フルオロアルキル基含有(メタ) アクリレート類、末端に(メタ) アクリロイル基を有するポリジメチルシロキサンなどのシリコーンマクロマー類、3-[トリス(トリメチル

シロキシ) シリル] プロピルメタクリレートなどである。

本発明のポリマーにおける一般式 (a) または (a') で表されるモノマーの (共) 重合比率は、他にケイ素基を含むモノマーを含有しない場合、高酸素透過性と高親水性を両立させるという点から 30 ~ 100 重量%、より好ましくは 40 ~ 99 重量%、最も好ましくは 50 ~ 95 重量% である。

また酸素透過性モノマーとの共重合においては、本発明のモノマーと他の酸素透過性モノマーとの合計が上記の共重合比率の範囲にあることが好ましい。更にこの場合、シロキサニル基の割合が高くなりすぎると水濡れ性と酸素透過性のバランスを確保することが困難となるため、ポリマー中の、親水性基/シロキサニル比を一定値以上にすることが重要である。すなわち、0.1 以上 1 までであることが要求されるが、特に 0.3 以上から 0.7 までが好適に用いられる。

本発明のポリマーにおいては、良好な機械物性が得られ、消毒液や洗浄液に対する良好な耐性が得られるという意味で、1 分子中に 2 個以上の共重合可能な炭素炭素不飽和結合を有するモノマーを共重合成分として用いることが好ましい。

1 分子中に 2 個以上の共重合可能な炭素炭素不飽和結合を有するモノマーの共重合比率は 0.1 重量% 以上が好ましく、0.3 重量% 以上がより好ましく、0.5 重量% 以上がさらに好ましい。ただし、本発明のモノマー単独で重合する場合はその重量を、また他のモノマーと共重合する場合は本発明のモノマーと共重合モノマーの合計重量を 100 重量% とし、以下も同様である。

本発明のポリマーは、紫外線吸収剤や色素、着色剤などを含むものでもよい。また重合性基を有する紫外線吸収剤や色素、着色剤を共重合した形で含有してもよい。

本発明のポリマーを重合により得る際は、重合をしやすくするために過酸化物やアゾ化合物に代表される熱重合開始剤や、光重合開始剤を添加することが好ましい。熱重合を行う場合は、所望の反応温度に対して最適な分解特性を有するものを選択して使用する。一般的には 10 時間半減期温度が 40 °C ~ 120 °C のアゾ系開始剤および過酸化物系開始剤が好適である。光重合開始剤としてはカルボニル化合物、過酸化物、アゾ化合物、硫黄化合物、ハロゲン化合物、および金属塩などを挙げることができる。これらの重合開始剤は単独または混合して用いら

れ、およそ1重量%くらいまでの量で使用される。

本発明のポリマーを重合により得る際は、重合溶媒を使用することができる。溶媒としては有機系、無機系の各種溶媒が適用可能であり特に制限はない。例を挙げれば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、tert-ブタノールなどの各種アルコール系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの各種芳香族炭化水素系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、ケロシン、リグロイン、パラフィンなどの各種脂肪族炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの各種ケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、フタル酸ジオクチルなどの各種エステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどの各種グリコールエーテル系溶剤であり、これらは単独あるいは混合して使用することができる。

本発明のポリマーの重合方法、成形方法としては通常の方法を使用することができる。たとえば一旦、丸棒や板状に成形し、これを切削加工等によって所望の形状に加工する方法、モールド重合法、およびスピンキャスト法などである。一例として本発明のポリマーをモールド重合法により得る場合について、次に説明する。

モノマー組成物を一定の形状を有する2枚のモールドの空隙に充填する。そして光重合あるいは熱重合を行ってモールドの形状に賦型する。モールドは樹脂、ガラス、セラミックス、金属等で製作されているが、光重合の場合は光学的に透明な素材が用いられ、通常は樹脂またはガラスが使用される。ポリマーを製造する場合には、多くの場合、2枚の対向するモールドにより空隙が形成されており、その空隙にモノマー組成物が充填されるが、モールドの形状やモノマーの性状によってはポリマーに一定の厚みを与え、かつ、充填したモノマー組成物の液もれを防止する目的を有するガスケットを併用してもよい。続いて、空隙にモノマー組成物を充填したモールドは、紫外線のような活性光線を照射されるか、オーブ

ンや液槽に入れて加熱されて、モノマーを重合する。光重合の後に加熱重合したり、逆に加熱重合後に光重合するなど、両者を併用する方法もあり得る。光重合の場合は、例えば水銀ランプや捕虫灯を光源とする紫外線を多く含む光を短時間（通常は1時間以下）照射するのが一般的である。熱重合を行う場合には、室温付近から徐々に昇温し、数時間ないし数十時間かけて60℃～200℃の温度まで高めていく条件が、ポリマーの光学的な均一性、品位を保持し、かつ再現性を高めるために好まれる。

本発明のポリマーを用いてなる成型品は、種々の方法で改質処理を行うことができる。表面の水濡れ性を向上させる改質処理を行うことが好ましい。

具体的な改質方法としては、電磁波（光を含む）照射、プラズマ照射、蒸着およびスパッタリングなどのケミカルベーパーデポジション処理、加熱、塩基処理、酸処理、その他適当な表面処理剤の使用、およびこれらの組み合わせを挙げることができる。これらの改質手段の中で、簡便であり好ましいのは塩基および酸処理である。

塩基処理または酸処理の一例としては、成型品を塩基性または酸性溶液に接触させる方法、成型品を塩基性または酸性ガスに接触させる方法等が挙げられる。そのより具体的な方法としては、例えば塩基性または酸性溶液に成型品を浸漬する方法、成型品に塩基性または酸性溶液または塩基性または酸性ガスを噴霧する方法、成型品に塩基性または酸性溶液をヘラ、刷毛等で塗布する方法、成型品に塩基性または酸性溶液をスピンコート法やディップコート法などを挙げることができる。最も簡便に大きな改質効果が得られる方法は、成型品を塩基性または酸性溶液に浸漬する方法である。

成型品を塩基性または酸性溶液に浸漬する際の温度は特に限定されないが、通常-50℃～300℃程度の温度範囲内で行われる。作業性を考えれば-10℃～150℃の温度範囲がより好ましく、-5℃～60℃が最も好ましい。

成型品を塩基性または酸性溶液に浸漬する時間については、温度によっても最適時間は変化するが、一般には100時間以内が好ましく、24時間以内がより好ましく、12時間以内が最も好ましい。接触時間が長すぎると、作業性および生産性が悪くなるばかりでなく、酸素透過性の低下や機械物性の低下などの悪影響

が出る場合がある。

塩基としてはアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、各種炭酸塩、各種ホウ酸塩、各種リン酸塩、アンモニア、各種アンモニウム塩、各種アミン類およびポリエチレンジイミン、ポリビニルアミン等の高分子量塩基などが使用可能である。これらの中では、低価格であることおよび処理効果が大きいことからアルカリ金属水酸化物が最も好ましい。

酸としては硫酸、リン酸、塩酸、硝酸等の各種無機酸、酢酸、ギ酸、安息香酸、フェノール等の各種有機酸、およびポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸などの各種高分子量酸が使用可能である。これらの中では、処理効果が大きく他の物性への悪影響が少ないことから高分子量酸が最も好ましい。

塩基性または酸性溶液の溶媒としては、無機、有機の各種溶媒が使用できる。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、¹2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの各種芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、ケロシン、リグロイン、パラフィンなどの各種脂肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの各種ケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、フタル酸ジオクチルなどの各種エステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどの各種エーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、ジメチルスルホキシドなどの各種非プロトン性極性溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒、およびフロン系溶媒などである。中でも経済性、取り扱いの簡便さ、および化学的安定性などの点で水が最も好ましい。溶媒としては、2種類以上の物質の混合物も使用可能である。

本発明において使用される塩基性または酸性溶液は、塩基性または酸性物質および溶媒以外の成分を含んでいてもよい。

成型品は、塩基処理または酸処理の後、洗浄により塩基性または酸性物質を除くことができる。

洗浄溶媒としては、無機、有機の各種溶媒が使用できる。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの各種芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、ケロシン、リグロイン、パラフィンなどの各種脂肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの各種ケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、フタル酸ジオクチルなどの各種エステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどの各種エーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、ジメチルスルホキシドなどの各種非プロトン性極性溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒、およびフロン系溶媒などである。

洗浄溶媒としては、2種類以上の溶媒の混合物を使用することもできる。洗浄溶媒は、溶媒以外の成分、例えば無機塩類、界面活性剤、および洗浄剤を含有してもよい。

該改質処理は、成型品全体に対して行ってもよく、例えば表面のみに行うなど成型品の一部のみに行ってもよい。表面のみに改質処理を行った場合には成型品全体の性質を大きく変えることなく表面の水濡れ性のみを向上させることができる。

本発明のポリマーの酸素透過性は、酸素透過係数 $7.0 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{sec}) \text{ mL O}_2$

/(mL・hPa)以上が好ましい。

本発明のポリマーは、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜などの眼用レンズとして特に好適である。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

測定方法

本実施例における各種測定は、以下に示す方法で行った。

(1) プロトン核磁気共鳴スペクトル

日本電子社製のEX270型を用いて測定した。溶媒にクロロホルム-dを使用した。

(2) ガスクロマトグラフィー (GC)

島津製作所製のGC-18A型にGLサイエンス社製のキャピラリーカラム (TC-5HT) を用い、100℃で1分間保持した後、10℃/分の割合で340℃まで昇温し、340℃で5分間保持するという昇温プログラム (注入口温度340℃、検出器温度360℃) で測定した。

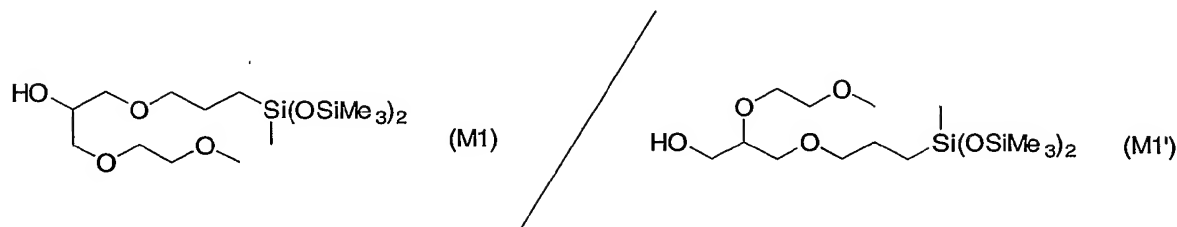
(3) 酸素透過係数

理化精機工業社製の製科研式フィルム酸素透過率系を用いて35℃の水中にてコンタクトレンズ状サンプルの酸素透過係数を測定した。

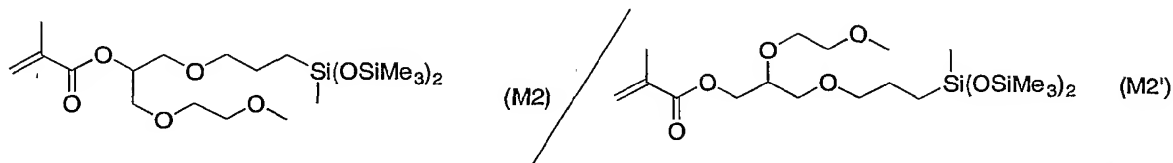
実施例1

(1) 200mLのナスフラスコに3-(グリシジロキシプロピル)-1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン30g (89mmol)、2-メトキシエタノール90g、テトラシアノエチレン (TCNE) 1.14g (9mmol) を加えて3時間攪拌した後、室温で一晩放置した。反応終了後、エバポレータを用いて溶媒を留去した。得られた液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0ppm付近 (3H)、0.1ppm付近 (18H)、0.4ppm付近 (2H)、1.5ppm付近 (2H)、2.6ppm付近 (1H)、3.3-3.7ppm付近 (13H)、3.9ppm付近 (1H) にピークが検出されたことから下式 (M1) および (M1') で表される化合物

の混合物であることを確認した。GCのピーク面積比より (M1) / (M1') は 85 / 15 であった。



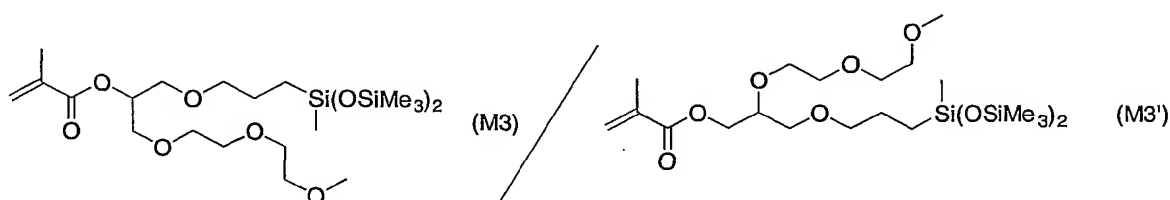
(2) 上記(1)で得られた化合物 30 g (73 mmol) を 300 mL のナス
 フラスコに移し、酢酸エチル 80 g、トリエチルアミン 8.83 g (87 mmol)
 を加え、0℃でメタクリル酸塩化物 9.12 g (87 mmol) を滴下した。
 滴下終了後、反応溶液を室温に戻しながら 3 時間攪拌した。反応溶液をろ過して
 沈殿物を除いた後、酢酸エチルで洗いながら分液ろうとに移し、飽和炭酸水素ナ
 トリウム、飽和食塩水で洗浄、硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレータで溶媒を
 留去し、減圧蒸留により精製した。得られた液体のプロトン核磁気共鳴スペクト
 ルを測定し分析した結果、0 ppm 付近 (3 H)、0.1 ppm 付近 (18 H)、
 0.4 ppm 付近 (2 H)、1.5 ppm 付近 (2 H)、1.9 ppm 付近 (3
 H)、2.6 ppm 付近 (1 H)、3.3 ppm 付近 (5 H)、3.4-3.7
 ppm 付近 (8 H)、4.2 ppm 付近 (0.2 H)、5.1 ppm 付近 (0.
 8 H)、5.5 ppm 付近 (1 H)、6.1 ppm 付近 (1 H) にピークが検出
 されたことから下式 (M2) および (M2') で表される化合物の混合物である
 ことを確認した。GC のピーク面積比より (M2) / (M2') は 85 / 15 で
 あった。



实施例 2

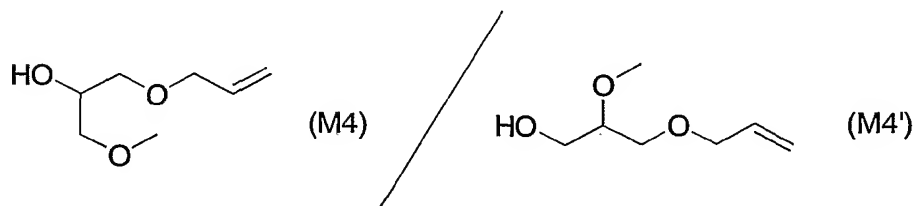
2-メトキシエタノールの代わりに2-(2-メトキシエトキシ)エタノールを、また精製法として減圧蒸留の代わりにシリカゲルカラムを用いて実施例1と

同様の合成を行った。得られた液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0 p p m付近 (3 H)、0.1 p p m付近 (18 H)、0.4 p p m付近 (2 H)、1.5 p p m付近 (2 H)、1.9 p p m付近 (3 H)、3.3 p p m付近 (5 H)、3.4 - 3.7 p p m付近 (12 H)、4.2 p p m付近 (0.1 H)、5.1 p p m付近 (0.9 H)、5.5 p p m付近 (1 H)、6.1 p p m付近 (1 H) にピークが検出されたことから下式 (M3) および (M3') で表される化合物の混合物であることを確認した。GCのピーク面積比より (M3) / (M3') は86 / 14であった。



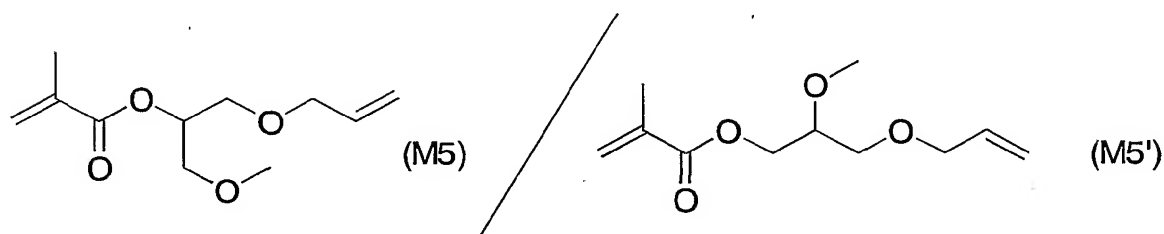
实施例 3

(1) 300 mL のナスフラスコにアリルグリシジルエーテル 50 g (0.44 mol)、メタノール 100 g (3.12 mol)、テトラシアノエチレン 5.61 g (0.044 mol) を加え、室温で 3 時間攪拌した後、一晩放置した。反応終了後、エバポレータを用いて溶媒を留去し、得られた液体を減圧蒸留により精製した。得られた液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、2.4 ppm 付近 (1 H)、3.4 ppm 付近 (7 H)、3.6 ppm 付近 (0.3 H)、3.9 ppm 付近 (2.7 H)、5.2 ppm 付近 (2 H)、5.8 ppm 付近 (1 H) にピークが検出されたことから下式 (M4) および (M4') で表される化合物であることを確認した。GC のピーク面積比より (M4) / (M4') は 73 / 27 であった。



(2) 300 mL のナスフラスコに上記 (1) で得られた化合物 50 g (0.34 mol)、酢酸エチル 80 g、トリエチルアミン 41.53 g (0.41 mol)

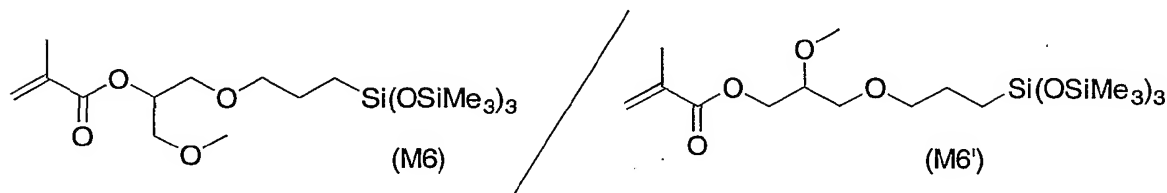
1) を加え、0℃でメタクリル酸塩化物 42.91 g (0.41 mol) を滴下した。反応溶液を3時間攪拌しながら室温に戻し、酢酸エチルで洗いながら分液ろうとに移し、飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で洗浄、硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレータで溶媒を留去した。得られた液体を減圧蒸留で精製した。得られた液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、1.9 ppm 付近 (3 H)、3.3 ppm 付近 (3 H)、3.6 ppm 付近 (4 H)、3.9 ppm 付近 (2 H)、4.2 ppm 付近 (0.3 H)、5.2 ppm 付近 (2.7 H)、5.5 ppm 付近 (1 H)、5.8 ppm 付近 (1 H)、6.1 ppm 付近 (1 H) にピークが検出されたことから下式 (M5) および (M5') で表される化合物の混合物であることを確認した。GC のピーク面積比より (M5) / (M5') は 82 / 18 であった。



(3) 300 mL のナスフラスコに上記 (2) で得られた化合物 40 g (0.19 mol)、トルエン 100 mL、BHT 41.1 mg (0.19 mmol)、塩化白金 (IV) 酸六水和物 96.7 mg (0.19 mmol) を加え、攪拌しながらトリクロロシラン 25.29 g (0.19 mol) を滴下した。反応溶液を室温で一晩攪拌した後、エバポレータで溶媒を留去し、減圧蒸留により精製した。

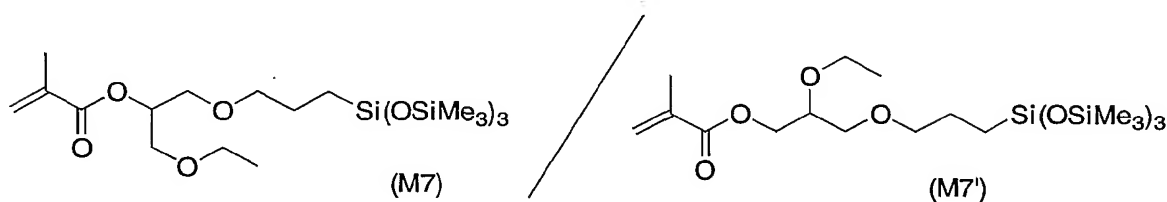
得られた液体にメトキシトリメチルシラン 118.56 g (1.14 mol) を加えたものを滴下ろうとに移し、0℃に冷却した水-メタノール-ヘキサン (40 mL - 20 mL - 20 mL) 混合溶媒に滴下した。反応溶液を室温で一晩攪拌した後、水層を捨て、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で洗浄、硫酸ナトリウムで乾燥し、得られた液体を減圧蒸留により精製した。得られた液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1 ppm 付近 (27 H)、0.4 ppm 付近 (2 H)、1.5 ppm 付近 (2 H)、1.9 ppm

ppm付近 (3 H)、3.4 ppm付近 (5 H)、3.5 ppm付近 (4 H)、4.2 ppm付近 (0.2 H)、5.1 ppm付近 (0.8 H)、5.5 ppm付近 (1 H)、6.1 ppm付近 (1 H) にピークが検出されたことから下式 (M6) および (M6') で表される化合物の混合物であることを確認した。GC のピーク面積比より (M6) / (M6') は 83 / 17 であった。



実施例 4

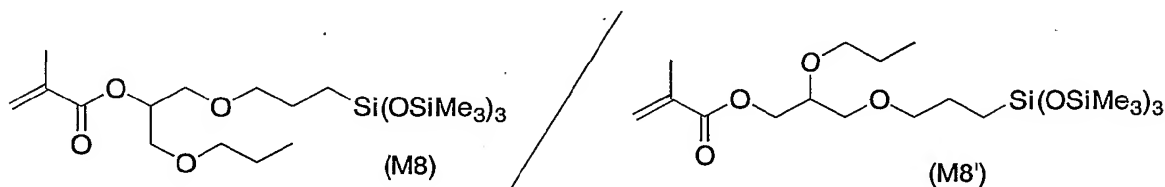
メタノールの代わりにエタノールを用いて実施例 3 と同様の合成を行った。得られた液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1 ppm付近 (27 H)、0.4 ppm付近 (2 H)、1.2 ppm付近 (3 H)、1.5 ppm付近 (2 H)、1.9 ppm付近 (3 H)、3.4 ppm付近 (4 H)、3.5 ppm付近 (4 H)、4.2 ppm付近 (0.2 H)、5.1 ppm付近 (0.8 H)、5.5 ppm付近 (1 H)、6.1 ppm付近 (1 H) にピークが検出されたことから下式 (M7) および (M7') で表される化合物の混合物であることを確認した。GC のピーク面積比より (M7) / (M7') は 82 / 18 であった。



実施例 5

メタノールの代わりに 1-プロパノールを用いて実施例 3 と同様の合成を行った。得られた液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、0.1 ppm付近 (27 H)、0.4 ppm付近 (2 H)、0.9 ppm付近 (3 H)、1.5 ppm付近 (2 H)、1.6 ppm付近 (2 H)、1.9 ppm付近 (3 H)、3.4 ppm付近 (4 H)、3.5 ppm付近 (4 H)、4.2 p

p m 付近 (0.2 H)、5.1 p p m 付近 (0.8 H)、5.5 p p m 付近 (1 H)、6.1 p p m 付近 (1 H) にピークが検出されたことから下式 (M8) および (M8') で表される化合物の混合物であることを確認した。GC のピーク面積比より (M8) / (M8') は 85 / 1.5 であった。



实施例 6

実施例 1 で得た式 (M2) および (M2') の化合物の混合物 (30 重量部)、N, N-ジメチルアクリルアミド (40 重量部)、末端がメタクリル化されたポリジメチルシロキサン (分子量約 1000、30 重量部)、トリエチレングリコールジメタクリレート (1 重量部)、ダロキュア 1173 (CIBA 社、0.2 重量部) を混合し攪拌した。均一で透明なモノマー混合物が得られた。このモノマー混合物をアルゴン雰囲気下で脱気した。窒素雰囲気下のグローブボックス中で透明樹脂 (ポリ 4-メチルペンテン-1) 製のコンタクトレンズ用モールドに注入し、捕虫灯を用いて光照射 ($1\text{ mW}/\text{cm}^2$ 、10 分間) して重合し、コンタクトレンズ状サンプルを得た。

得られたレンズ状サンプルを水和処理した後、5重量%ポリアクリル酸（分子量約15万）水溶液に浸漬し、40℃で8時間改質処理を行った。改質処理後、精製水で十分洗浄し、バイアル瓶中のホウ酸緩衝液（pH7.1～7.3）に浸漬しバイアル瓶を密封した。該バイアル瓶をオートクレーブに入れ、120℃で30分間煮沸処理を行った。放冷後、レンズ状サンプルをバイアル瓶から取り出し、ホウ酸緩衝液（pH7.1～7.3）に浸漬した。

得られたサンプルは透明で濁りがなかった。このサンプルを水和処理したときの酸素透過係数は $7.9 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{sec}) \text{mL O}_2/(\text{mL} \cdot \text{hPa})$ であり、高い透明性および高酸素透過性を有していた。

实施例 7 ~ 10

実施例 2 ～ 6 で得たモノマーの混合物を用いて、実施例 7 と同様の方法でコン

タクトレンズ状サンプルを得た。得られたサンプルはいずれも透明で濁りがなかった。これらのサンプルを水和処理したときの酸素透過係数 $[\times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{sec})\text{mLO}_2/(\text{mL} \cdot \text{hPa})]$ は第1表の通りであり、どのポリマーも高い透明性および酸素透過性を有していた。

第1表

| | 酸素透過係数 [$\times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{sec})\text{mLO}_2/(\text{mL} \cdot \text{hPa})$] |
|--------|--|
| 実施例 7 | 7.8 |
| 実施例 8 | 7.6 |
| 実施例 9 | 7.5 |
| 実施例 10 | 7.4 |

比較例

メタクリル酸3-トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルを用い、実施例7と同様のモル比でモノマー混合物を調製したところ、十分に混ざり合わず相分離した。このモノマー混合物を実施例7と同様に光照射して重合させたが、透明なコンタクトレンズ状サンプルは得られなかった。

産業上の利用可能性

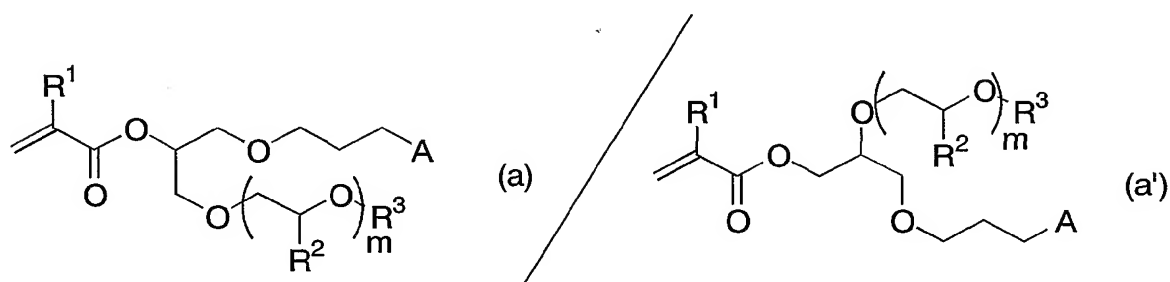
本発明により、それを重合して得られるポリマーが高酸素透過性で、かつ透明性を有するモノマーが提供される。

請 求 の 範 囲

1. 重合性不飽和二重結合とシロキサニル基とを有し、かつ、側鎖に親水性基を有することを特徴とするモノマー。

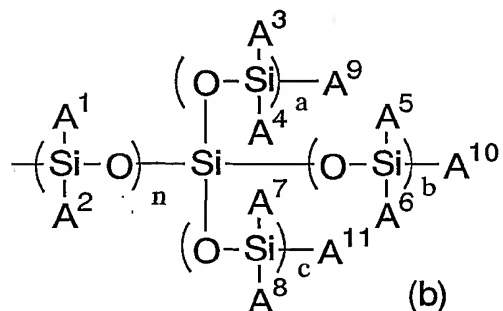
2. 親水性基がエーテル結合および／またはポリアルキレングリコール鎖である請求の範囲第1項記載のモノマー。

3. 下記一般式 (a) または (a') で表されることを特徴とするモノマー。



[Aはシロキサニル基を表す。R¹、R²はHまたはメチル基を表す。R³は置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基および置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。mは0～200の整数を表す。]

4. 前記、一般式 (a) または (a') において、シロキサニル基 (A) が下記式 (b) で表される置換基である請求の範囲第3項記載のモノマー。



[式 (b) 中、A¹ ～ A¹¹はそれぞれが互いに独立にH、置換されていてもよい

炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、置換されていてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基のいずれかを表す。n は 0 ～ 200 の整数を表し、a、b、c はそれぞれが互いに独立に 0 ～ 20 の整数を表す。ただし $n = a = b = c = 0$ の場合は除く。]

5. 前記、一般式 (a) または (a') において、シロキサニル基 (A) がトリス (トリメチルシロキシ) シリル基、ビス (トリメチルシロキシ) メチルシリル基、トリメチルシロキシジメチルシリル基から選ばれた置換基である請求の範囲第 3 項記載のモノマー。

6. 請求の範囲第 1 項または第 3 項いずれかに記載のモノマーを重合成分として含むポリマー。

7. 親水性側鎖／シロキサニル基比が、0.1 ～ 1 である請求の範囲第 6 項記載のポリマー。

8. 請求の範囲第 1 項または第 3 項いずれかに記載のモノマーのホモポリマーであるポリマー

9. 請求の範囲第 1 項または第 3 項いずれかに記載のモノマーを重合成分として 10% ～ 80% の範囲含むポリマー。

10. 請求の範囲第 6 項記載のポリマーを用いてなる眼用レンズ。

11. 請求の範囲第 6 項記載のポリマーを用いてなるコンタクトレンズ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F7/08, C08F30/08, G02C7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F7/08, C08F30/08, G02C7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2001-2732 A (Toray Industries, Inc.), 09 January, 2001 (09.01.01), (Family: none) | 1-11 |
| X A | JP 3-286773 A (Nippon Contact Lens Inc.), 17 December, 1991 (17.12.91), (Family: none) | 1, 2, 6-11 3-5 |
| X A | JP 61-281116 A (Nippon Contact Lens Inc.), 11 December, 1986 (11.12.86), (Family: none) | 1, 2, 6-11 3-5 |
| X A | GB 2137635 A (Toyo Contact Lens Kabushiki Kaisha), 10 October, 1984 (10.10.84), & JP 59-185310 A & DE 3409858 A & US 4525563 A & FR 2543959 A | 1, 2, 6-11 3-5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
05 June, 2002 (05.06.02)

Date of mailing of the international search report
25 June, 2002 (25.06.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02231

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X A | US 4235985 A (Toyo Contact Lens Kabushiki Kaisha), 25 November, 1980 (25.11.80), & JP 54-55455 A & JP 55-15110 A & DE 2844078 A & AU 7840360 A & CA 1103838 A & GB 2009189 A & FR 2405960 A | 1, 2, 6-11 3-5 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07F7/08, C08F30/08, G02C7/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07F7/08, C08F30/08, G02C7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)

REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP 2001-2732 A (東レ株式会社) 2001.01.09 (ファミリーなし) | 1~11 |
| X | JP 3-286773 A (株式会社日本コンタクトレンズ) 1991.12.17 (ファミリーなし) | 1, 2, 6~11 |
| A | | 3~5 |
| X | JP 61-281116 A (株式会社日本コンタクトレンズ) 1986.12.11 (ファミリーなし) | 1, 2, 6~11 |
| A | | 3~5 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.06.02

国際調査報告の発送日

25.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

星野 紹英 印

4H

8217

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | GB 2137635 A (東洋コンタクトレンズ株式会社) 1984. 10. 10 | 1, 2, 6~11 |
| A | & JP 59-185310 A & DE 3409858 A & US 4525563 A & FR 2543959 A | 3~5 |
| X | US 4235985 A (東洋コンタクトレンズ株式会社) 1980. 11. 25 | 1, 2, 6~11 |
| A | & JP 54-55455 A & JP 55-15110 A & DE 2844078 A & AU 7840360 A & CA 1103838 A & GB 2009189 A & FR 2405960 A | 3~5 |